

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018691

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-421139  
Filing date: 18 December 2003 (18.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 01 March 2005 (01.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 2 1 1 3 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 2 1 1 3 9 ]

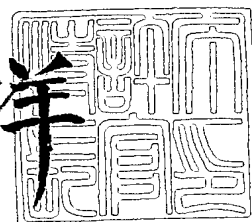
出 願 人            千代田化工建設株式会社  
Applicant(s):

JP/04/18691

2 0 0 4 年 1 2 月    9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 C1-2003-04  
【提出日】 平成15年12月18日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 3/38  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 皆見 武志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 今川 健一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 松村 哲朗  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内  
    【氏名】 南雲 篤郎  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003285  
    【氏名又は名称】 千代田化工建設株式会社  
    【代表者】 関 誠夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100098006  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 皿田 秀夫  
    【電話番号】 03-3255-7888  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100095463  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 米田 潤三  
    【電話番号】 03-3255-7888  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066224  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

炭素数 1～5 の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスから、CO と H<sub>2</sub> とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒であって、  
該合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、  
前記担体は、担体の基材となる多孔質体と、この多孔質体にコーティングされた被膜体とを有し、

前記被膜体は、第 1 の成分と、第 2 の成分と、第 3 の成分とを含み、

前記第 1 の成分は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも 1 種のアルカリ土類金属の酸化物であり、

前記第 2 の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物であり、

前記第 3 の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする、固体電解質性を有する物質である、ことを特徴とする合成ガス製造用触媒。

**【請求項 2】**

前記多孔質体は、セラミックフォーム、セラミックハニカムから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 3】**

前記多孔質体は、セラミックフォームからなり、10～40 cells per inch の網目構造を有してなる請求項 2 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 4】**

前記多孔質体は、セラミックハニカムからなり、100～400 cells per square inch である請求項 2 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 5】**

前記第 1 の成分がマグネシア (MgO) であるか、あるいはカルシア (CaO) を含有するマグネシアである請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 6】**

前記第 2 の成分が、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、およびサマリウム (Sm) のグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物である請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 7】**

前記第 2 の成分が、セリウム (Ce) の酸化物である請求項 6 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 8】**

前記第 3 の成分が、ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、マグネシウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、およびセリウム安定化ジルコニアのグループから選択された少なくとも 1 種である請求項 1 ないし請求項 7 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 9】**

前記第 3 の成分が、ジルコニア、またはカルシウム安定化ジルコニアである請求項 8 に記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 10】**

前記第 1 の成分に対する前記第 2 の成分のモル比が 0.02～0.40 であり、前記第 1 の成分に対する前記第 3 の成分のモル比が 0.04～1.5 である請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

**【請求項 11】**

前記VIII族金属がロジウム (Rh)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru) およびイリジウム (Ir) のグループから選択された少なくとも 1 種である請求

項 1 ないし請求項 10 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

【請求項 12】

前記VIII族金属がロジウム (Rh) である請求項 11 に記載の合成ガス製造用触媒。

【請求項 13】

前記VIII族金属の担持量が、担体の単位表面積に対し  $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル/m<sup>2</sup> である請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載の合成ガス製造用触媒。

【請求項 14】

炭素数 1～5 の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスを、合成ガス製造用触媒に接触させながら、CO と H<sub>2</sub> とを主成分とする合成ガスを製造する方法であって、

該方法に使用される合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、

前記担体は、担体の基材となる多孔質体と、この多孔質体にコーティングされた被膜体とを有し、

前記被膜体は、第 1 の成分と、第 2 の成分と、第 3 の成分とを含み、

前記第 1 の成分は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも 1 種のアルカリ土類金属の酸化物であり、

前記第 2 の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物であり、

前記第 3 の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする、固体電解質性を有する物質である、ことを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項 15】

原料である炭化水素由来の炭素モル数を C で表わしたとき、原料ガス中の O<sub>2</sub>/C (モル比) が 0.3～0.6 の範囲内にあり、

合成ガス製造用触媒が充填された触媒層の入口のガス温度が 100～500℃ の範囲内であり、触媒層出口のガス温度が 600～1200℃ であり、

触媒層の入口のガス圧力が 0.1 MPa～10 MPa の範囲内に設定されてなる請求項 14 に記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 16】

接触時間 ( $\tau$ ) が  $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$  (sec) の範囲内に設定されてなる請求項 14 または請求項 15 に記載の合成ガスの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば天然ガスのような炭素数 1～5 の炭化水素ガスと、酸素とを含有する原料ガスから、CO と H<sub>2</sub> とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

将来の石油代替エネルギー源として、近年天然ガスが注目されている。天然ガスは他の化石燃料と比較して燃焼特性がクリーンであるため、1 次エネルギー、2 次エネルギー原料として利用が促進されれば、環境保護の面でも極めて有益であるといえる。

## 【0003】

このような観点から現在、天然ガスを化学的に転換し、メタノール、DME（ジメチルエーテル）、合成石油などを製造する技術の開発が活発に行われている。これらの技術の主流は合成原料となる合成ガスを経由する間接転換法であり、当該合成ガスの製造技術はプロセス全体の経済性に大きなウエイトを占めている。

## 【0004】

低級炭化水素からの合成ガス製造は、水蒸気改質、炭酸ガス改質などの吸熱反応器による方法で従来行なわれているが、熱供給が律速となるために反応装置が大きくなってしまおうという問題がある。

## 【0005】

また、別の合成ガス製造として、原料ガスに酸素を加えて一部を燃焼させ、この燃焼により発生する熱をその後の水蒸気改質、炭酸ガス改質などの吸熱反応に充てる自己熱式の方法が開発されている。このような方法は、例えば、無触媒系の P O X（Partial Oxidation）、あるいは触媒による改質を併用する A T R（Auto Thermal Reforming）として一部で実用化されている。これら P O X や A T R の方法によれば、吸熱式改質法に比べて装置のコンパクトは図れるものの、石油代替燃料としての G T L（gas to liquid）製造規模を想定した場合、未だ装置は大きすぎて、さらなる製造装置のコンパクト化が要求される。

## 【0006】

このような要求に対して、研究開発段階の技術ではあるが、接触部分酸化法による合成ガスの製造方法がある。接触部分酸化法は、触媒層中で、原料の炭化水素（一般にはメタン）の一部を触媒燃焼させ、生成された高温の燃焼ガスを、さらに、触媒層中で改質する方法である。接触部分酸化法は、従来法や A T R に比べてガス空間速度（G H S V : gas hourly space velocity）を二桁以上大きくしても十分な反応成績を得ることができることから大幅な装置のコンパクト化可能であり、言い換えると大規模製造にも対応できる技術である。

## 【0007】

【特許文献 1】WO 97/37929

【特許文献 2】WO 01/36323

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかしながら、ガス流通速度が大きくなるために従来の充填層型の触媒層では圧力損失が大きくなりすぎて、装置の設計が困難となる。圧力損失が小さい担体として、ハニカムやフォームなどの多孔質があるが、これらは構造が複雑であるためにアルミナや安定化ジルコニアなど成形しやすい材質に限られる。これらの材質に例えば Rh 等の VIII 族金属を直接担持させて触媒を形成し、この触媒を用いて接触部分酸化を行なっても、転化率、選択率が低く実用的とはいえない。特に、アルミナやジルコニアは表面に弱い酸性基を有す

るので副反応を起こしやすく、転化率、選択率が低く、カーボン析出も起こりやすい傾向にある。

#### 【0009】

本発明はこのような実状のもとに創案されたものであって、その目的は、高い転化率、選択率を示し、炭素析出に対する耐性が高く、しかも圧力損失が少なく接触時間が  $30 \times 10^{-3}$  sec 以下となるような極めて大量のガス流通量を必要とする接触部分酸化法の実用化に供することのできる合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

このような課題を解決するために、本発明は、炭素数 1～5 の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスから、CO と  $H_2$  とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒であって、該合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持された VI 族金属を有し、前記担体は、担体の基材となる多孔質体と、この多孔質体にコーティングされた被膜体とを有し、前記被膜体は、第 1 の成分と、第 2 の成分と、第 3 の成分とを含み、前記第 1 の成分は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、およびバリウム (Ba) のグループから選択された少なくとも 1 種のアルカリ土類金属の酸化物であり、前記第 2 の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物であり、前記第 3 の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする、固体電解質性を有する物質であるように構成される。

#### 【0011】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記多孔質体は、セラミックフォーム、セラミックハニカムから選択された少なくとも 1 種から構成される。

#### 【0012】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記多孔質体は、セラミックフォームからなり、 $10 \sim 40$  cells per inch の網目構造を有してなるように構成される。

#### 【0013】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記多孔質体は、セラミックハニカムからなり、 $100 \sim 400$  cells per square inch の構造を有してなるように構成される。

#### 【0014】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第 1 の成分は、マグネシア (MgO) であるか、あるいはカルシア (CaO) を含有するマグネシアとして構成される。

#### 【0015】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第 2 の成分は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、およびサマリウム (Sm) のグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物として構成される。

#### 【0016】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第 2 の成分は、セリウム (Ce) の酸化物として構成される。

#### 【0017】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第 3 の成分は、ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、マグネシウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、およびセリウム安定化ジルコニアのグループから選択された少なくとも 1 種として構成される。

#### 【0018】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第 3 の成分は、ジルコニア、またはカルシウム安定化ジルコニアとして構成される。

【0 0 1 9】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記第 1 の成分に対する前記第 2 の成分のモル比が 0. 0 2 ~ 0. 4 0 であり、前記第 1 の成分に対する前記第 3 の成分のモル比が 0. 0 4 ~ 1. 5 であるように構成される。

【0 0 2 0】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属は、ロジウム (R h)、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ルテニウム (R u) およびイリジウム (I r) のグループから選択された少なくとも 1 種として構成される。

【0 0 2 1】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属は、ロジウム (R h) から構成される。

【0 0 2 2】

また、本発明の合成ガス製造用触媒の好ましい態様として、前記VIII族金属の担持量は、担体の単位表面積に対し  $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モル/ $\text{m}^2$  となるように構成される。

【0 0 2 3】

本発明は、炭素数 1 ~ 5 の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスを、合成ガス製造用触媒に接触させながら、CO と  $\text{H}_2$  とを主成分とする合成ガスを製造する方法であって、該方法に使用される合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、前記担体は、担体の基材となる多孔質体と、この多孔質体にコーティングされた被膜体とを有し、前記被膜体は、第 1 の成分と、第 2 の成分と、第 3 の成分とを含み、前記第 1 の成分は、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、およびバリウム (B a) のグループから選択された少なくとも 1 種のアルカリ土類金属の酸化物であり、前記第 2 の成分は、スカンジウム (S c)、イットリウム (Y) およびランタノイドのグループから選択された少なくとも 1 種の元素の酸化物であり、前記第 3 の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする、固体電解質性を有する物質であるように構成される。

【0 0 2 4】

また、本発明の合成ガスを製造する方法の好ましい態様として、原料である炭化水素由来の炭素モル数を C で表わしたとき、原料ガス中の  $\text{O}_2/\text{C}$  (モル比) が 0. 3 ~ 0. 6 の範囲内にあり、合成ガス製造用触媒が充填された触媒層の入口のガス温度が 1 0 0 ~ 5 0 0  $^{\circ}\text{C}$  の範囲内であり、触媒層出口のガス温度が 6 0 0 ~ 1 2 0 0  $^{\circ}\text{C}$  であり、触媒層の入口のガス圧力が 0. 1 MP a ~ 1 0 MP a の範囲内に設定されてなるように構成される。

【0 0 2 5】

また、本発明の合成ガスを製造する方法の好ましい態様として、接触時間 ( $\tau$ ) が、 $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$  (s e c) の範囲内に設定されてなるように構成される。

【発明の効果】

【0 0 2 6】

高い転化率、選択率を示し、炭素析出に対する耐性が高く、しかも圧力損失が少なく接触時間が  $30 \times 10^{-3}$  s e c 以下となるような極めて大量のガス流通量を必要とする接触部分酸化法の実用化が可能となる。従って、既存の合成ガス製造技術 (例えば、水蒸気改質法、A T R) と比べて装置の大幅なコンパクト化が可能となる。熱効率も格段と向上する。特に、G T L 向け等の大規模合成ガス製造に適した方法の実現が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 2 7】

以下、本発明の合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【0 0 2 8】

まず、最初に合成ガス製造用触媒について説明する。



## 【0029】

合成ガス製造用触媒

本発明の合成ガス製造用触媒は、炭素数1～5の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスから、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガスを製造する際に使用される合成ガス製造用触媒である。

## 【0030】

本発明における合成ガス製造用触媒は、担体（キャリアー）と、この担体に担持されたVIII族金属を有し構成されている。そして、担体は、担体の基材となる多孔質体と、この多孔質体にコーティングされた被膜体とを有し構成されている。

## 【0031】

本発明における担体の基材となる多孔質体には、3次元の網目構造を有するセラミックフォームや、升目構造を有するセラミックハニカムが好ましく用いられるが、2次元の網目構造を有するセラミック製多孔板（例えば菊水化学工業（株）製のレプトン）も用いることができる。

## 【0032】

セラミックフォームは、出発基材として例えば網状化軟質ポリウレタンフォームを使うため、空孔構造に大きな特徴をもつ均一な連続機構の3次元網状構造の多孔質体となる。セラミックフォームの基本構造は、網状ウレタンフォームの骨格表面にセラミック原料をコーティングし、焼成あるいは焼結してウレタンフォーム部分を焼却し、セラミック部分のみを残して得られるものである。そのため、空孔率が80～90%と高く、さらにセラミック材料を変えることにより、耐熱性、耐衝撃性、強度、圧力損失等の調整が可能となる。

## 【0033】

本発明におけるセラミックフォームの網目構造は、10～40 cells per inch（直線上25.4 mmあたりに並ぶ気泡の数を平均したもの）程度、好ましくは、20～30 cells per inch程度とされる。

## 【0034】

セラミックフォーム材質としては、アルミナ、コーディライト、アルミナ／コーディライト、炭化ケイ素、ムライト、アルミナ／ジルコニア等が挙げられる。

## 【0035】

この一方で、セラミックハニカムは、通常、押し出し成形で得られ、円柱や楕円柱や角柱の軸方向に沿って、複数の縦孔が穿設された形態をなしている。そのため、セラミックフォームと異なり、種々の物性に方向性が存在する。材質は、上記セラミックフォーム材質と同様ものが使用可能である。セラミックハニカムの多孔質構造は、100～400 cells per square inchのものが好ましい。

## 【0036】

このような多孔質体の上に被着され、担体の外部を構成する被膜体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み構成されている。

## 【0037】

被膜体を構成する第1の成分としては、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、およびバリウム（Ba）のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物が用いられる。これらの酸化物の中では、特に、マグネシア（MgO）、またはカルシア（CaO）を含有するマグネシアを用いるのが好適である。

## 【0038】

被膜体を構成する第2の成分としては、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物が用いられる。より具体的には、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、およびサマリウム（Sm）のグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物が用いられる。これらの酸

化物の中では、特に、セリウム (C e) の酸化物を用いるのが好適である。

#### 【0 0 3 9】

被膜体を構成する第3の成分としては、ジルコニア、カルシウム安定化ジルコニア、マグネシウム安定化ジルコニア、イットリウム安定化ジルコニア、スカンジウム安定化ジルコニア、およびセリウム安定化ジルコニアのグループから選択された少なくとも1種が用いられる。これらの中では、特に、ジルコニア、またはカルシウム安定化ジルコニアを用いるのが好適である。

#### 【0 0 4 0】

第1の成分に対する第2の成分のモル比は、0.02~0.40、好ましくは、0.08~0.30、より好ましくは、0.10~0.25となるように設定される。また、第1の成分に対する第3の成分のモル比は、0.04~1.5、好ましくは、0.2~1.0、より好ましくは、0.3~0.6となるように設定される。第1の成分に対する第2の成分のモル比が0.02未満となり小さくなり過ぎると、原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる傾向にあり、また、0.40を超えて大きくなり過ぎても原料炭化水素の転化率が低下する、という不都合が生じる傾向にある。第1の成分に対する第3の成分のモル比が0.04未満となり小さくなり過ぎると、水素生成、一酸化炭素生成の選択率が低下するという不都合が生じる傾向にあり、また、1.5を超えて大きくなり過ぎると、原料炭化水素の転化率および水素生成の選択率が低下するという不都合が生じる傾向にある。

#### 【0 0 4 1】

このような3つの成分を含有して構成される被膜体を多孔質体の上に形成させる方法としては、例えば以下の手法によることが望ましい。すなわち、上記第1の成分、第2の成分、および第3の成分の基本となる元素を水酸化物や酸化物の形態で所定比率含有させたスラリーを作成し、このスラリー中に多孔質体（例えば、セラミックフォーム）を浸漬させては引き上げて乾燥させる操作を一度あるいは何度か繰り返し行ない塗膜を形成させる。その後、1000℃前後の高温で焼成して所望の被膜体を形成させるようにすればよい。サイズの大きな多孔質体に皮膜を形成させる場合には、スラリーを多孔質体に散布してもよい。3つの成分の皮膜形成は別々に行ってもよい。すなわち、例えばMgO皮膜を形成させた後にCeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>の皮膜を形成させたり、その逆を行ってもよい。また、3つの成分のスラリーを順に用いて皮膜形成をさせてもよいし、これを複数回繰り返してもよい。

#### 【0 0 4 2】

このようにして形成された担体表面には、VIII族金属が担持され、触媒化される。

VIII族金属は、金属状態で担持されていても良いし、酸化物等の金属化合物の状態で担持されていてもよい。

#### 【0 0 4 3】

VIII族金属としては、ロジウム (R h)、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ルテニウム (R u) およびイリジウム (I r) のグループから選択された少なくとも1種が用いられる。これらの中では、特に、ロジウム (R h) を用いるのが好適である。

#### 【0 0 4 4】

担体に担持されるVIII族金属の担持量は、担体の単位重量に対し100~50000重量ppm、好ましくは500~5000重量ppm、より好ましくは700~3000重量ppmとされる。この値が100重量ppm未満となると、反応速度が低下し、原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる傾向にある。この一方で、担持量が50000重量ppmを超えても、反応性の向上はないので、VIII族金属の有効利用の観点から通常、50000重量ppm以下の担持量が好ましい。

#### 【0 0 4 5】

このような担持量を別の形で表現すると、VIII族金属の担持量は、担体の単位表面積に対し $2 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/m<sup>2</sup>程度の範囲とされる。

#### 【0 0 4 6】

VIII族金属の担持は、常法に従って調製することができる。その中での好ましい調製法の一つに含浸法がある。この含浸法により上記のごとく所定の触媒を調製するには、触媒金属を含む溶液に担体を浸漬した後、その金属酸化物担体を水溶液から分離し、次いで乾燥し、焼成する。

【0047】

また、担体に比表面積分の金属塩溶液を少量ずつ滴下あるいはスプレー噴霧等の方法で加え、担体表面を均一に濡れた状態にした後、乾燥、焼成する方法（incipient-wetness法）も有効である。

【0048】

これらの方法の場合、その触媒金属塩として水溶性塩が用いられる。このような水溶性塩には、硝酸塩、塩化物等の無機酸塩や、酢酸塩やシュウ酸塩等の有機酸塩が包含される。また、金属のアセチルアセトナト塩等をアセトン等の有機溶媒に溶解し、担体に含浸させてもよい。触媒金属塩を水溶液として含浸させた担体の乾燥温度は100～200℃、好ましくは100～150℃である。また、有機溶媒を用いて含浸した場合には、その溶媒の沸点より50～100℃高温で乾燥するのがよい。乾燥物の焼成温度および焼成時間は、得られる触媒の使用温度に応じて適宜選定される。一般的には、300～1300℃の範囲の焼成温度が用いられる。

【0049】

次いで、上述してきた合成ガス製造用触媒を用いた合成ガスの製造方法について説明する。

【0050】

合成ガスの製造方法

本発明における合成ガスの製造方法は、上述してきたような合成ガス製造用触媒を例えば反応管などの反応容器に装填し、炭素数1～5の炭化水素と、酸素とを含有する原料ガスを反応容器の入口から供給するとともに、反応容器内部で原料ガスを合成ガス製造用触媒に接触させることによって不完全酸化させ、COとH<sub>2</sub>とを主成分とする合成ガス（反応管出口から取り出される）を製造する方法である。

【0051】

炭素数1～5の炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等が好適例として例示でき、また、メタンを主成分とする天然ガスも好ましく用いられる。アルコール類、エーテル類、エステル類などの含酸素化合物も利用することができる。

【0052】

酸素源としては、酸素や、空気、酸素富化空気が用いられる。

また、原料ガスには希釈ガスとしてアルゴン等の不活性ガスを含有させてもよい。

【0053】

原料である炭化水素由来の炭素モル数をCで表わしたとき、原料ガス中のO<sub>2</sub>/C（モル比）は、0.3～0.6、好ましくは、0.4～0.6の範囲内とされる。この値が、0.3未満となると、原料転化率が低くなりすぎるという不都合が生じ、また、この値が0.6を超えると完全酸化が促進されて合成ガスの収率が低下するという不都合が生じる。原料にアルコール、エーテル、エステルを用いる場合は、触媒層に導入される全ガス中の酸素原子数をO<sub>2</sub>に換算した上で上述の条件を満たすように原料ガス、酸素含有ガスの供給量を調整すればよい。

【0054】

合成ガス製造用触媒が装填された触媒層の入口と出口のガス温度は、原料ガスの予熱に必要なエネルギーと反応速度に起因する原料転化率を考慮して、経済的な温度が選ばれるが、おおよそ入口側が100～500℃（好ましくは、200～500℃、より好ましくは200～400℃）、出口側が600～1200℃（好ましくは、600～900℃、より好ましくは600～800℃）の範囲とされる。入口側温度が、100℃未満であると、混入するスチームが液化する懸念があり、500℃を超えると、メタンと酸素の自然着火が起こる可能性がある。出口側温度が600℃より低いとメタンの転化率が低くなる

ため経済的に好ましくなく、1200℃より高いと予備加熱のためのエネルギー消費が大きくなり、これも経済的に好ましくない。

**【0055】**

また、触媒層の入口のガス圧力は、高圧であるほど反応器を含めた装置サイズが小さくなるものの、より耐圧性の高い機器が必要になることを考慮して、経済的観点から設定されるが、通常、0.1MPa～10MPa、好ましくは、0.5～7MPa、より好ましくは、0.5～5MPaの範囲内に設定される。

**【0056】**

また、触媒層が占める体積 $V$  (m<sup>3</sup>) を原料ガス流量 (m<sup>3</sup>/sec) で除した値、すなわち接触時間 ( $\tau$ ) は、 $5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$  (sec)、好ましくは  $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$  (sec)、より好ましくは  $3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$  (sec) とされる。この値が  $5 \times 10^{-4}$  (sec) 未満となると、原料炭化水素のすり抜けによって転化率が低下するという不都合が生じ、また、この値が  $3 \times 10^{-2}$  (sec) を超えると、生成した合成ガスがスチームリフォーミングの逆反応 ( $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) や炭酸ガスリフォーミングの逆反応 ( $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ) によって消費されるために原料炭化水素の転化率が低下するという不都合が生じる。

**【0057】**

本発明の触媒を用いる製造方法においては、固定床方式の触媒形態で実施される。

**【0058】**

本発明の製造方法においては、上記本願所定の合成ガス製造用触媒を用い、かつ製造条件を上記のごとく設定しているので、合成ガス製造の反応系を直接的部分酸化反応系、すなわち、下記式(1)で示される直接的な反応系(約30kJ/molの発熱)で行うことができる。

**【0059】****【0060】**

上記反応式より、メタノールやFT合成の原料となる $\text{H}_2/\text{CO}$ モル比=2付近の合成ガスが、生成ガスからの水素などのガス分離を行なうことなく直接合成することが可能になる。

**【実施例】****【0061】**

以下、具体的実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

**【0062】****〔実験例I〕****(実施例I-1)**

担体の基材となる多孔質体として外径16mm、内径7mm、厚さ5mmのドーナツ状に成形したアルミナ製フォーム(20cells per inch、黒崎播磨製)を準備した。

**【0063】**

次いで、このものを、水酸化マグネシウム(強熱後のMgO含有量97.8%)、酸化セリウム(98%)、および水酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZrO}_2$ として73%含有)がそれぞれ、33.3wt%、33.3wt%、および33.3wt%の割合で含有されるスラリー中に浸し、引き上げて風乾する一連の操作を数回繰り返した。

**【0064】**

次いで、このものを空气中1200℃で焼成し、表面に $\text{MgO}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ の3成分の酸化物を有する被膜体を形成した(担体の形成)。

**【0065】**

次いで、担体表面にRhをフォーム重量に対して、2000wtppm(Rh=3.8 $\times 10^{-5}$ mol/m<sup>2</sup>に相当)担持させ、400℃で2次焼成させて触媒を調製した。

**【0066】**

この触媒を反応管に装填し、 $\text{O}_2:\text{CH}_4:\text{Ar}=15:30:55$ (モル%)からなる

原料ガスを、常圧下、 $GHSV = 400000$  ( $1/hr$ ) の条件 (接触時間  $\tau = 9 \times 10^{-3}$  sec に相当) で 3 時間供給し、反応器出口から  $H_2/CO$  (モル比) = 2 の合成ガスを製造する実験を行ない、メタン転化率、 $H_2$  転化率、 $CO$  転化率、および触媒へのカーボン増加量 (カーボン析出耐性) をそれぞれ求めた。なお、ドーナツ形状の触媒の中心部には温度測定のための温度計鞘管を挿入した。

**【0067】**

(比較例 I-1)

上記実施例 I-1 において用いた担体を、 $MgO/CoO_2/ZrO_2$  の被膜体のないアルミナ製フォーム (20 cells per inch、黒崎播磨製) のみとした。それ以外は、上記実施例 I-1 と同様の要領で比較例 I-1 のサンプルを作製し、同様の合成ガス製造実験を行なった。

**【0068】**

結果を下記表 1 に示した。

**【0069】**

【表 1】

表 1

サンプル No.	担体	活性金属	触媒層出口 ガス温度 (°C)	メタン 転化率 (%)	H <sub>2</sub> 選択率 (%)	CO 選択率 (%)	使用済み触媒 のカーボン増 加量 (wt%)
実施例 I-1	MgO/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> コーティング アルミナフォーム	Rh: $3.8 \times 10^{-5}$ mol/m <sup>2</sup>	900	61.1	87.5	92.1	0.02
比較例 I-1	アルミナフォーム	Rh: $3.8 \times 10^{-5}$ mol/m <sup>2</sup>	925	45.0	61.0	90.9	0.09

## 【0070】

表 1 に示される結果より、本発明の MgO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> がコーティングされたアルミナフォーム担体を用い、Rh を担持させた触媒は、高い転化率、高い選択率、および優れたカーボン析出耐性（カーボン増加量が少ない）を有していることが分かる。

## 【0071】

## 〔実験例 II〕

さらに、本願発明における触媒の圧力損失の優位性を確認する実験を行なった。

## 【0072】

(実施例 II-1)

フォーム触媒の圧力損失を実測した。すなわち、直径 80 mm、厚さ 50 mm に成型したアルミナフォームを上記実施例 I-1 と同様な手法で触媒化した後、内径 80 mm のチューブに装着した。その後、空気を流して圧力損失を測定したところ、Linear Velocity = 4.8 m/sec での圧力損失は 0.04 MPa であった。

【0073】

(比較例 I I-1)

比較対象物としてリング状触媒 (16 mm × 16 mm) を反応管に充填したときの触媒層の圧力損失を試算した。試算条件として、圧力 0.1 MPa、接触時間  $10 \times 10^{-3}$  sec (Linear Velocity = 4.8 m/sec)、触媒層高さ 50 mm とした。試算には、ブードケミー触媒手帳に記載されている試算式を用いた。

その結果、比較対象物を用いた場合における圧力損失は 0.3 MPa であった。

【0074】

上記実験例 I および実験例 I I の結果からも分かるように、本発明における接触部分酸化用触媒は、従来の接触部分酸化用触媒よりも高い転化率、高い選択率を示し、かつカーボン析出に対する耐性も高い (カーボン増加量が少ない) うえに、圧力損失が少ないので接触時間が  $30 \times 10^{-3}$  sec 以下となるような極めて大量のガス流通量を必要とする接触部分酸化法の実現化ができる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

天然ガスのような炭素数 1 ~ 5 の炭化水素ガスを原料とし、CO と H<sub>2</sub> とを主成分とする合成ガスを製造する合成ガス製造プロセスに利用できる。特に、GTL 向け等の大規模合成ガス製造に適したプロセスの実現が可能となる。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 反応装置の大幅なコンパクト化とエネルギー効率の向上を実現可能とする新規な合成ガス製造用触媒およびこれを用いた合成ガスの製造方法を提供する。

**【解決手段】** 本発明の合成ガス製造用触媒は、担体と、この担体に担持されたVIII族金属を有し、担体は、担体の基材となる多孔質体と、この多孔質体にコーティングされた被膜体とを有し、被膜体は、第1の成分と、第2の成分と、第3の成分とを含み、第1の成分は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、およびバリウム（Ba）のグループから選択された少なくとも1種のアルカリ土類金属の酸化物であり、第2の成分は、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）およびランタノイドのグループから選択された少なくとも1種の元素の酸化物であり、第3の成分は、ジルコニアまたはジルコニアを主成分とする、固体電解質性を有する物質から構成される。

**【選択図】** なし



特願 2 0 0 3 - 4 2 1 1 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 2 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央 2 丁目 1 2 番 1 号

氏 名

千代田化工建設株式会社